

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-215780

(43)Date of publication of application : 08.09.1988

(51)Int. Cl.

C09D 5/14

C08F 30/08

(21)Application number : 62-049783

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 04.03.1987

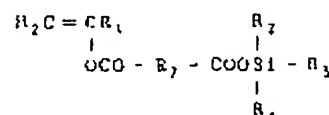
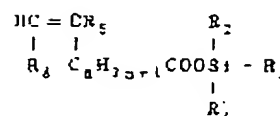
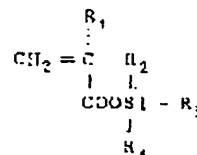
(72)Inventor : IWAMURA GORO
KONNO EIJU
YOKOYAMA YUKIO
SHOJI AKIO

(54) ANTIFOULING PAINT RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a resin suitable for producing, by incorporating an antifouling agent therein, a paint to prevent fouling in seawater, having excellent long-term antifouling property and used for the bottom of ships, by the copolymerization of specified vinyl monomers with other copolymerizable vinyl monomer.

CONSTITUTION: This antifouling paint resin has a number-average molecular weight of 3,000-40,000 and is obtained by the copolymerization of 15-90wt.% mixture of a vinyl monomer (a) of formula I (wherein R₁ is H or methyl; R₂, R₃, and R₄ may be the same or different and are each alkyl, phenyl or allyl, provided that only one of them may be H), a vinyl monomer (b) of formula II [wherein R₂, R₃, and R₄ are the same as in formula I; R₅ is H, methyl, etc.; R₆ is H or C_nH_{2n+1}COOR (wherein R is 1-4C alkyl)] and/or a vinyl monomer (c) of formula III (wherein R₁, R₂, R₃, and R₄ are the same as in formula I; R₇ is alkyl, etc.) [with 10-85wt.% other copolymerizable vinyl monomer (d)].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭63-215780

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和63年(1988)9月8日

C 09 D 5/14
C 08 F 30/08P Q J
M N U7224-4J
8520-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑱ 発明の名称 防汚塗料用樹脂

⑲ 特 願 昭62-49783

⑳ 出 願 昭62(1987)3月4日

㉑ 発 明 者 岩 村 浩 郎 大阪府堺市御池台3-27-3
 ㉒ 発 明 者 今 野 英 寿 大阪府泉大津市条南町4-17
 ㉓ 発 明 者 横 山 幸 夫 大阪府大阪市東住吉区湯里2-3-6
 ㉔ 発 明 者 東 海 林 章 夫 大阪府岸和田市天神山町2-20-10
 ㉕ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 ㉖ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

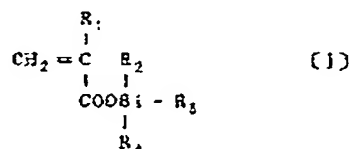
明 細 書

1. 発明の名称

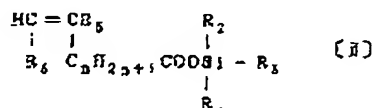
防汚塗料用樹脂

2. 特許請求の範囲

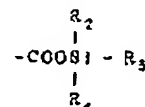
(A) 一般式



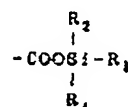
但し、式中の R_1 は水素原子またはメチル基を、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であっても異なってもよいアルキル基、フェニル基またはアリル基を被置すものとするが、 R_2 、 R_3 または R_4 のうち一つだけは水素原子を被置してもよいものとする。

で示されるビニル系単量体 ($n=1$)、一般式

但し、式中の R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい、アルキル基、フェニル基またはアリル基を被置すものとするが、 R_2 、 R_3 または R_4 のうち一つだけは水素原子を被置してもよいものとし、 R_5 は水素原子、メチル基または

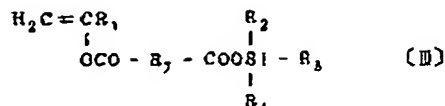


なる基を、 R_6 は水素原子または $C_nH_{2n+1}COOR$ (但し、 R は $C_1 \sim C_4$ なるアルキル基を被置すものとする。) なる基を被置すものとし、 n は 0 または 1～4 なる整数であるものとするが、 R_7 がメチル基または

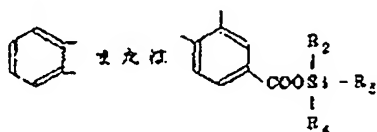


なる基である場合には R_6 は水素原子を、 R_7 が水素原子である場合には R_6 は $-C_nH_{2n+1}COOR$

〔ものとする。〕なる語を改むるものとする。〕
で示されるビニル系単量体 (A-2) および／または一般式



但し、式中の R_1 は水素原子またはメチル基を、 R_7 はアルキル基、



なる基を、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であっても異なっているもよい、アルキル基、フェニル基またはアリル基を改むるものとするが、 R_2 、 R_3 または R_4 のうち一つだけは水素原子を改むるもよいものとし、 n は 1 ～ 18 なる整数であるものとする。

で示されるビニル系単量体 (A-3) の 1.5 ～ 90 重量%と、上記 (A) 以外の共重合可能なビニル系単

が溶物である硫酸化銅の如き、徐々海水と反応して水溶性塩を生成する防汚剤を含んであり、これらの防汚剤は水溶性塩の形で吸着、ペイント・フィルムから溶出されていく。

こうした溶出作用はその溶出の速度が均一になるように制御することができなく、しかも防汚性ペイントが塗布されている船を就航し、再就航し始めたのち直ちに望ましくないほど速やかに溶出が起り、その結果、必要以上に高濃度の溶物が船のまわりに存在することとなり、防汚剤の浸透と水の汚染を惹起させることとなるし、そして、溶出が起る程度進行したのちには防汚剤の濃度が低下する結果、海中に漂着する上記生物の生長が増進されることとなる。

これらの事象の統制として、均一なる溶出速度を人為的にコントロールすることのできる樹脂の登場が期待されることになる。

そこで、上述した観点一つより、溶出速度が成る程度均一であって、比較的長期間亘って前記溶

特開昭 63-215780 (2)

量体 (B) の 10 ～ 85 重量%とを共重合せしめて得られる、数平均分子量が 3,000 ～ 40,000 なる、防汚塗料用樹脂。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規にして有用なる防汚塗料用樹脂に関し、さらに詳細には、非水溶化されている特定のビニル系単量体とこれと共重合可能なビニル系単量体とを共重合させて得られる樹脂に関するもので、硫酸化銅の如き防汚剤を配合せしめることにより、長期汚染性にすぐれる船底ならびに漁網などに用いられる海水防汚塗料用樹脂を提供するものである。

〔従来の技術および発明が解決すべき問題点〕

水面下にある物体の表面は、通常、多層のペイント被膜に覆われており、そして海に接している藻やフシソウなどの生物の生長を防ぐために、通常はトップコートとして、防汚性ペイントで塗布されている。

ところで、かかる防汚性ペイントは、それ自体

をせうするという点一から優れた特徴を有し、主に用いられている物質として、たとえばトリブナルチンオキサライドの共重合体がある。

しかし、かかる物質にあっても、トリブナルチンオキサライドそれ自体の毒性が海洋汚染に深刻な悪影響を及ぼしている、というのが実状である。

そのほかにも、加水分解性にすぐれるカルバマシル基、ジメチルアミノ基、またはヒドロキシ基などの官能基を側鎖にもった (共) 重合体が用いられているけれども、これらの (共) 重合体にしても、それらのいずれもが長期間亘って均一なる溶出速度を保持しうるものではないし、さらに古くから用いられているロジン系樹脂もまた、同様な欠点を有している、というのが実状である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

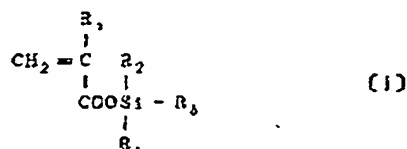
しかるに、本発明者らは上述した如き従来技術における種々の欠点の存在に鑑みて鋭意検討した結果、カルボン酸をシロキシル基でアロク化せしめた形の特定の単量体を一定の比率で共重合させ

特開昭63-215780(3)

剤と共に油水中に懸出し、それによって新たな被膜を形成するという、いわゆるセルフエリクシング被膜に適したものであることを見出し、本発明を完成させるに至った。

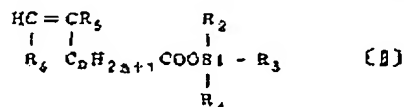
〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は(A)一般式



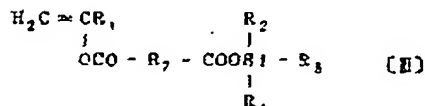
但し、式中の R_1 は水素原子またはメチル基を、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい、アルキル基、フェニル基またはアリル基を被わすものとするが、 R_2 、 R_3 または R_4 のうち一つだけは水素原子を被わしてもよいものとする。

で示されるビニル系単量体(A-1)、一般式

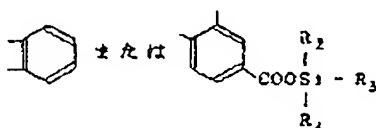


〔ものとする。〕なる基を被わすものとする。〕

で示されるビニル系単量体(A-2)および/または一般式



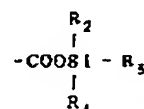
但し、式中の R_1 は水素原子またはメチル基を、 R_7 はアルキル基、



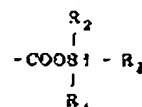
なる基を、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい、アルキル基、フェニル基またはアリル基を被わすものとするが、 R_2 、 R_3 または R_4 のうち一つだけは水素原子を被わしてもよいものとし、 n は1~18なる整数であるものとする。

で示されるビニル系単量体(A-3)の15~90重

但し、式中の R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であっても異なってもよい、アルキル基、フェニル基またはアリル基を被わすものとするが、 R_2 、 R_3 または R_4 のうち一つだけは水素原子を被わしてもよいものとし、 R_5 は水素原子、メチル基または



なる基を、 R_5 は水素原子または $-C_nH_{2n+1}COOR$ 〔但し、 R は $C_1 \sim C_4$ なるアルキル基を被わすものとする。〕なる基を被わすものとし、 n は0または1~4なる整数であるものとするが、 R_5 がメチル基または



なる基である場合には R_6 は水素原子を、 R_5 が水素原子である場合には R_4 は $-C_nH_{2n+1}COOR$ 〔但し、この場合にはすべての n は0である

ビニル系単量体(B)の10~85重量%とを共重合せしめて得られる、数平均分子量が3,000~40,000なる、とりわけ長期に水分暴露にすぐれる耐汚塗料用樹脂を提供しようとするものである。

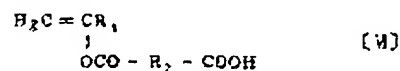
ここにおいて、まず上記したビニル系単量体(B)たるそれぞれ(A-1)、(A-2)または(A-3)の化合物は、たとえば、一般式



〔但し、式中の R_1 は前出の通りである。〕



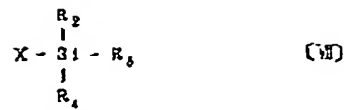
〔但し、式中の R_6 、 R_6 および n は前出の通りである。〕



〔但し、式中の R_1 および R_7 は前出の通りである。〕

で示されるそれぞれのカルボキシル基含有ビニル系単量体(B)、一般式

特開昭63-215780(4)



〔但し、式中の R_2 、 R_3 および R_4 は前出のと
かりであり、 X はハロゲン原子を要するも
のとする。〕

で示されるシラン化合物とを、トリエチルアミン
やピリジンの如き塩基捕捉剤の存在下で反応させ
て得られるものである。

そのうち、前掲の一般式〔B〕または〔B′〕で示さ
れるようなカルボキシ基含有ビニル系単量体と
しては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、
イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸；マレ
イン酸モノアルキル（ $C_1 \sim C_4$ ）エステル、フマ
ル酸モノアルキル（ $C_1 \sim C_4$ ）エステルもしくは
イタコン酸モノアルキル（ $C_1 \sim C_4$ ）エステル；
または β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレー
ト、 β -ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレー
ト、 β -ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、
 γ -ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、 γ -

ヒドロキシニチル（メタ）アクリレートに
 ϵ -カプロラク톤を付加させたもの〔たとえば
「ブラクセル PBA、PAA シリーズ（ダイセル物産）
』とか、一般名ポリエチレングリコールモノメタ
クリレートで表わされる「ブレンマー PE」シリー
ズもしくは一般名ポリプロピレングリコールモノ
メタクリレートで表わされる「ブレンマー PP」シ
リーズの如き公知慣用の水酸基含有ビニル系単量
体と無水コハク酸の如き公知慣用の酸無水物との付
加物などが代表例であるし、他方、シラン化合物
としては、トリエチルクロルシランの如きトリア
ルキルクロルシラン；ジエチルクロルシランの如き
ジアルキルクロルシラン；トリフェニルクロルシ
ランの如きトリフェニルクロルシラン；またはトリア
リルクロルシランの如きトリアリルクロルシラン
が挙げられるが、就中、トリエチルクロルシラン、
ジエチルクロルシラン、トリフェニルクロルシ
ラン、トリアリルクロルシランなどの使用が望まし
い。

次に、これらの各ビニル系単量体(A)と共重合可

能なその他のビニル系単量体(B)として代表的なも
のは、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メ
タ）アクリレート、 n -プロピル（メタ）アクリ
レート、 i -プロピル（メタ）アクリレート、 n -
ブチル（メタ）アクリレート、 i -ブチル（メ
タ）アクリレート、 t -ブチル（メタ）アクリレ
ート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、
ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル
（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリ
レート、ジメチルアミノニチル（メタ）アクリレ
ート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレ
ートの如き（メタ）アクリル酸エステル類；ジメチ
ルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレ
ート、ジブチルフマレート、ジブチルイタコネー
トの如き不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；
アクリロニトリルの如きシアノ基含有単量体類；
酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオベ」（オタ
ンダ徳シエル社製品）の如きビニルエステル類；
「ビスコート 8 F、8 FM、3 F もしくは 3 FM」

モノマー類）、パーフルオロシクロヘキシル（メ
タ）アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキ
シルマレートもしくは N -イソプロピルパーフ
ルオロオクタンスルホンアミドエチル（メタ）ア
クリレートの如きフルオロアルキル基もしくはパー
フルオロアルキル基含有単量体類；塩化ビニル、
塩化ビニリアン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデ
ン、クロロトリフルオロエチレンの如きハロゲン
化オレフィン類；スチレン、ビニルトルエン、 α -
メチルスチレン、 α -メチルブチルスチレンの如
き芳香族ビニル系単量体類などである。

これら(A)および(B)のビニル系単量体は、所望の
塗膜性能に応じて単独または二種以上の混合物と
して用いることができる。そしてビニル系単量体
(A)の使用量としては15～90重量%、好適には
20～70重量%なる範囲内が適当であり、15
重量%未満では当該モノマーの効果は期待できな
い。すなわち、15重量%未満では、海水に対す
る溶解度が不十分となるので好ましくない。

特開昭63-215780(B)

塗料用樹脂を調製するには、慣用の混合方法がいずれも適用しうるが、溶液ラジカル重合法によるのが最も簡便である。

また、本発明樹脂の数平均分子量(\overline{M}_n)としては、3,000~40,000なる範囲内が適当である。3,000未満の場合には所望の性能、とりわけ長期加水分解性が期待し得なくなるし、逆に、40,000を超えると作製性に悪影響を及ぼすようになるので、いずれも好ましくない。

ここで用いられる溶剤類として代表的なものにはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、 α -ヘキサン、オクタン^の如き炭化水素系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 γ -ブチル、酢酸アミルの如きエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶剤などがあり、これらの任意の混合物も使用できることは勿論である。

溶液ラジカル重合は、当該溶剤類と、さらにアゾビスイソブチロニトリルで代表されるアゾ系またはベンゾイルパーオキサイドで代表される過酸化物系の如き各種ラジカル重合開始剤とを使用して常法により重合を行なえばよく、このさいさ

らに必要に応じて、分子量調節剤としてラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸または α -メチルステレンダイマー^のの如き連鎖移動剤を用いることもできる。

本発明の防汚塗料用樹脂は溶液状態で、2~3なるpH域内で、かつ水分が存在する状態で加水分解される。

そのために、本発明樹脂を慣用の方法により防汚剤や顔料などを添加した形で塗料化したさいの混合系のpHを9~11なる範囲内に保持し、それと同時に、防汚剤や顔料中に含まれる水分を捕集するため、いわゆる水結合剤をも、この混合系中に添加混入せしめるのが望ましい。

かかる水結合剤は、本発明の防汚塗料用樹脂を調製するさいに、予め初期の段階で混入して使用しても差し支えない。

水分と反応性を有する各種水結合剤として代表

液トリエチル、オルギ酸トリブチルの如きオルギ酸トリアルキル類；オルギ酸トリメチル、オルギ酸トリエチル、オルギ酸トリブチルの如きオルギ酸トリアルキル類；オルギ酸トリエチル、オルギ酸トリブチルの如きオルギ酸トリアルキル類；テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラブチルシリケート、テトラ(2-メトキシエチル)シリケートもしくはテトラ(2-クロロエチル)シリケートの如きテトラ(置換)アルキルシリケート類；テトラフェニルシリケート、テトラベンジルシリケートの如き上記テトラ(置換)アルキルシリケートの同効物質；上記テトラ(置換)アルキルシリケート類またはそれらの同効物質の混合物(ダイマー、トリマー、テトラマーもしくは α -ヘキサマー)の如き加水分解性ニステル化合物類；あるいはフェニルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、ペンセンスルホニルイソシアネート、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート(メ

特開昭63-215780(6)

の如きイソシアネート基を有する化合物などがある。

そして、当該水結合剤の使用量としては、本発明の防汚塗料用樹脂に対して0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部なる範囲内が適当である。

また、本発明樹脂に対して配合される防汚剤や顔料としては、慣用のものがいずれも使用できる。

そのうちでも代表的なものを挙げれば、硫酸化亜鉛、クロム酸亜鉛、クロム酸ストロンチウム、クロム酸第二銅、くえん酸第二銅、フェロシアン酸第二銅、キノリン第二銅、β-ヒドロキシノリン第二銅、マレイン酸第二銅、しょう酸第二銅、りん酸第二銅、酒石酸第二銅、酸化第一銅、よう化第一銅または亜硫酸第一銅などであり、他方、顔料として代表的なものには、酸化チタン（チタン白）、酸化鉄（赤褐色）、カーボンブラックなどの無機顔料；またはアゾ系、シアニン系、キナクリドン系などの有機顔料などがあるが、通常は無機顔料が用いられる。

〔実施例〕

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および％は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

参考例1〔ビニル系単量体（a-1）の調製例〕

温度計、過流冷却器、攪拌機および真空ガス導入口を備えた四つ口フラスコに、メタアクリル酸17.2部、トリメチルクロルシラン21.7部およびトリエチルアミン26.2部を仕込み、反応温度の上昇に注意しながら25℃にて1時間反応を続けた。その後、トリエチルアミンの塩酸塩を通過し、溶液を減圧蒸留にて精製し、目的とするビニル系単量体（a-1）を得た。以下、これを（a-1-1）と略記する。

参考例2（同上）

アクリル酸の14.4部、トリフェニルクロルシランの58.8部およびトリエチルアミンの20.3部を用いるように変更した以外は、参考例1と同

また、防汚剤としては有機錫化合物、トリブチル化合物、有機銅化合物などを併用することを何ら妨げるものではない。

これらの防汚剤または顔料は一種または二種以上で用いられる。

かくして得られる本発明の防汚塗料用樹脂は船底塗料または漁網用塗料などとして用いられる。

そのさい、本発明樹脂に対しては前掲された水結合剤、防汚剤または顔料のほかに、通常、この種の防汚塗料に用いられているような各種の添加剤を配合せしめてもよいことは勿論である。

た。以下、これを（a-1-2）と略記する。

参考例3〔ビニル系単量体（a-2）の調製例〕

マレイン酸モノブチルの51.6部、トリメチルクロルシランの325.5部およびトリエチルアミンの302.7部を用いるように変更した以外は、参考例1と同様にして目的とするビニル系単量体（a-2）を得た。以下、これを（a-2-1）と略記する。

参考例4〔ビニル系単量体（a-3）の調製例〕

参考例1と同様の反応条件、β-ヒドロキシエチルメタクリレート26.0部、無水フタル酸の29.6部およびヒドロキノンの1.0部を仕込んで50℃に昇温し、この温度で2時間反応を行なったのち、トリメチルクロルシランの21.7部およびトリエチルアミンの201.8部を添加して反応させるようにした以外は、参考例1と同様にして目的とする単量体（a-3）を得た。以下、これを（a-3-1）と略記する。

実施例1

特開昭63-215780(7)

部を仕込んで110℃に昇温した。その温度で、メチルメタクリレート350部およびn-ブチルメタクリレート243部、ビニル系単量体(n-1)の407部、n-ブチルパーオキシオクトエート(以後、TBPOと略記する。)の10部およびキシレンの333部からなる混合物を4時間に亘って滴下し、その後も同温度に8時間保持して反応を続行させて不溶分(以後、NVと略記する。)が50%で、かつ \overline{M}_n が13,000なる樹脂溶液を得た。以下、これをR-1と略記する。

実施例2～5

第1表に示されるような原料を用いるように変更した以外は、実施例1と同様にして、それぞれの樹脂溶液を得た。いずれの樹脂溶液もNVは50%であった。なお、それぞれの樹脂の \overline{M}_n は同表に示す通りである。

比較例1(対照用樹脂の調製例)

実施例1と同様の反応器に、キシレンの1,543部を仕込んで130℃に昇温した。その温度でメチルメタクリレートの200部、n-ブチルメタ

クリレート443部、アクリルアミドの357部、TBPOの150部およびキシレンの690部からなる混合物を8時間かけて滴下し、その後も同温度に8時間保持して反応を続行させ、NVが50%で、かつ \overline{M}_n が850なる対照用の樹脂溶液を得た。以下、これをR'-1と略記する。

比較例2(同上)

ビニル系単量体混合物として、メチルメタクリレートの200部、n-ブチルメタクリレートの500部およびメタクリル酸の300部を用いるように、したがってビニル系単量体(n)の使用を一切欠如するように変更し、併せてキシレンの代わりに、キシレン/n-ブチルアルコール=70/30(重量比)なる混合溶剤を用いるように変更した以外は、実施例1と同様にしてNVが50%で、かつ \overline{M}_n が13,000なる対照用の樹脂溶液を得た。以下、これをR'-2と略記する。

比較例3としては、従来より用いられているロジン系樹脂の一つとして、炭素が120g以上で、かつ融点が40℃以上なるガムロジンWVのキシレ

ン溶液を用いるようにした。以下、これを対照用樹脂(R'-3)と略記する。

比較例4(対照用樹脂の調製例)

ビニル系単量体(n-1-1)の代わりに、同量のトリブチル錫メタクリレートなる従来型加水分解性ビニル系単量体を用いるように、したがってビニル系単量体(n)の使用を一切欠如するように変更した以外は、実施例1と同様にしてNVが50%で、かつ \overline{M}_n が20,000なる対照用の樹脂溶液を得た。以下、これをR'-4と略記する。

実施例6

第1表に示されるようなビニル系単量体の混合物を用いるように変更した以外は、実施例1と同様にしてNVが60%で、かつ \overline{M}_n が15,000なる樹脂溶液を得た。

以下、これをR-6と略記する。

実施例7

第1表に示されるようなビニル系単量体の混合物を用いるように変更した以外は、実施例1と同

様のようにして得られた、あるいは用意された本発明の防汚塗料用樹脂(R-1)～(R-7)および対照用の樹脂(R'-1)～(R'-4)のそれぞれに対して、第1表に示されるような配合比率で酸化銅を配合せしめ、次いでアトライターに仕込んで混合せしめ、さらにキシレンを加えて30mm未満になるまで約1時間かけて分散せしめて各種の防汚塗料を得た。

それぞれの塗料について後述する如き要領に従って性能の比較検討を行なった結果、まとめて第2表および第3表に示す。

特開昭63-215780(8)

図 1

		実 施 例							比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	
単 体 (部)	メチルメタクリレート	350	450	450	650	400		450	200	200	ガ ラ ン ン W	350	
	n-ブチルメタクリレート	243	200		50			250	443	500		243	
	n-ブチルアクリレート			200									
	メタクリル酸									300			
	アクリルアミド					300			357				
	「ベオバ 9」						650						
	a-1-1	407		350	200	400			対 比	対 比		対 比	
	a-1-2		850		200								
	a-2-1						350						
a-3-1							350						
	トリブチルメタクリレート											407	
防汚塗料用樹脂		呼 称	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-1	R-2	R-3	R-4
		固分	13000	14000	7000	25000	14000	15000	18000	850	15000		20000
亜酸化銅の配合量 (部)		1.500							1.800	1.500			

試験試験要領

1 ロータリー試験

サンブラストした $10 \times 10 \times 0.8$ mmの鋼板に、ニッケルグライマーを塗膜厚 5μ mに1回塗布し、さらにタールビニル系船底防汚塗料を塗膜厚 70μ mに1回塗布後、実施例1～7、比較例1～4の各防汚塗料を塗膜厚 60μ mで2回塗布し、得られたそれぞれの試験板を、図1下に示された回転ドラムの外周に取り付け、試験板に対し図次の速度が10ノットになるようにドラムを回転させ、3カ月間のロータリー試験を行い、初期塗膜と経時変化後の膜厚差を測定し、その3カ月間の平均値を算出して自己腐蝕性を評価した。

試験結果を第2表に示す。

2 シュミレーション試験

サンブラストした $10 \times 10 \times 1$ mmの鋼板に、下塗防汚塗料としてタールビニル系防汚塗料を塗膜厚 125μ mで2回塗布し、さらにタールビニル系の中塗塗料を塗膜厚 70μ mに1回塗布後、実施例1～7、比較例1～4の各防汚塗料を塗膜厚 60μ m

で2回塗布し、得られたそれぞれの試験板を、前述のロータリー試験を1カ月間行ない、さらにそのあと15mの深度の海中に1カ月間浸漬せしめることを以て1サイクルとする、船舶の運航を模倣したシュミレーション試験を行ない、1サイクル毎の防汚性を、試験塗膜上の付着生菌の占有面積図で以て表示した。試験結果は第3表にまとめて示す。

特開昭63-215780(9)

表 2 続

		樹液の呼称	1ヵ月後	3ヵ月後
実 施 例	1	R-1	10	12
	2	R-2	15	12
	3	R-3	8	10
	4	R-4	11	10
	5	R-5	15	12
	6	R-6	15	14
	7	R-7	14	14
比 較 例	1	R'-1	4	2
	2	R'-2	15	2
	3	R'-3	15	2
	4	R'-4	12	6

表 3 続

		パイラニシ					
		1	2	3	4	5	6
樹液の呼称	R-1				0		
	R-2				0		
	R-3				0		
	R-4				0		
	R-5				0		
	R-6				0		
	R-7				0		
実 施 例	R'-1	0	0	5	10	25	50
	R'-2	0	0	0	15	30	35
	R'-3	0	0	0	10	15	40
	R'-4	0	0	0	0	0	10

〔発明の効果〕

第2表および第3表の結果に従えば、本発明の防汚塗料用樹液は、ロータリー試験においては3ヵ月後も依然として消汚度が大きく、しかも経時的な消地の割合もほぼ均一であるし、前方、シムとレーン、ン試験においても付着物が全く認められないものであることが知れる。

代理人 弁理士 高 橋 豊 利

特開昭63-215780

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)8月16日

【公開番号】特開昭63-215780

【公開日】昭和63年(1988)9月8日

【年号号数】公開特許公報63-2158

【出願番号】特願昭62-49783

【国際特許分類第5版】

C09D 5/14 PQJ 5904-4J

C08F 35/08 MNJ 7242-4J

手続補正書

平成6年2月22日

特許庁長官 麻 生 滋 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許第49783号

2. 発明の名称

防汚塗料用樹脂

3. 補正をする者

事件との関係

発明者本人

〒174 東京都板橋区板橋三丁目35番8号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 三

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 5203-7759

(8876) 弁護士 高 橋 啓 利

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の記載を、別紙のように訂正する。

(2) 明細書の第7頁、第6行目より第10行、第8行目にかけての記載を、次のように訂正する。

すなわち、本発明は、一般式



(1)

(ただし、式中のR、は、-SiR₃、R₂、R₁、(ただし、R₁、R₂、およびR₃、は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を意味するものとするが、R₁、R₂、またはR₃、のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)なる基を意味するものとし、また、R₁、は-SiR₃、R₂、R₁、(ただし、R₁、R₂、およびR₃、は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を意味するものとするが、R₁、R₂、またはR₃、のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)なる基または1~4個の炭素原子を有するアルキル基を意味するものとする。)

で示されるビニル樹脂体(a-1)、一般式



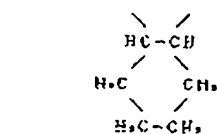
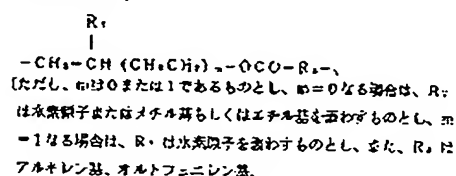
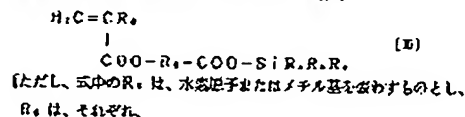
(2)

(ただし、式中のR₁、またはR₂、の少なくとも一方は、-SiR₃、R₂、R₁、(ただし、R₁、R₂、およびR₃、は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を意味するものとするが、R₁、R₂、またはR₃、のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)なる基を意味するものとするが、R₁、またはR₂、

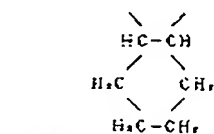
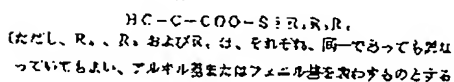
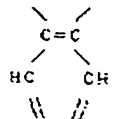
特開昭63-215780

はフェニル基を意味するものとするが、 R_1 、 R_2 または R_3 のうちの
一つだけは、水素原子であってもよいものとする。) なる基である場
合の他の一方は、1~4個の炭素原子を有するアルキル基を意味する
ものとし、また、 n は1~4なる整数であるものとする。)

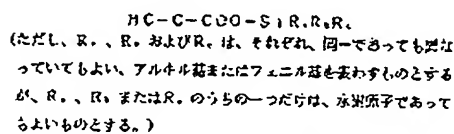
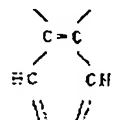
で示されるビニル系単体 (a-2) のよび一般式



なる基または



なる基または



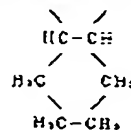
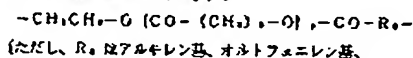
なる基を意味するものとし、また、 R_5 は水素原子またはメチル基を
意味するものとし、さらに、 q は2~20なる整数であるものとし、
さらにまた、 R_6 、 R_7 および R_8 は、それぞれ、同一であっても
異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を意味するものと
するが、 R_6 、 R_7 、 R_8 または R_9 のうちの一つだけは、水素原子であ
るよいものとする。]

で示されるビニル系単体 (a-3) よりなる群から選ばれる、少なく
とも1種のビニル系単体 (A) の15~90重量%と、上記 (A) 以
外の、重合可能なビニル系単体 (B) の10~85重量%とも共
重合せしめて得られる、数平均分子量が、000~40,000なる
、とりわけ、炭酸水分解性などに優れる]

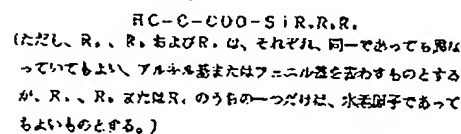
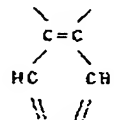
(3) 前記の第4項、第5項のいずれも、次のように定義する。

が、 R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つだけは、水素原子であ
るよいものとする。)

なる基を意味するものとする。)

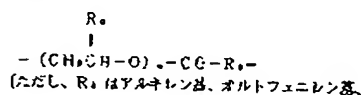


なる基または



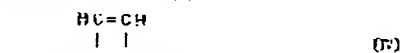
なる基を意味するものとし、また、 p は1~10なる整数であるもの
とする。]

または

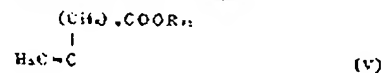


(4) 明細書の第10頁、第7行目より第11頁、下より8行目に於ける
記載を、次のように訂正する。

『の化合物は、たとえば、一般式



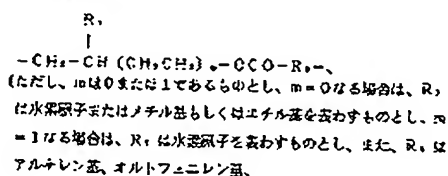
(ただし、式中の R_{10} は、水素原子または炭素数が1~4なるアルキ
ル基を意味するものとする。)、一般式



(ただし、式中の R_{10} または R_{11} は、水素原子または炭素数が1~4
なるアルキル基を意味するものとするが、そのうちの少なくとも一方
は、必ず、水素原子を意味するものとする。] または一般式

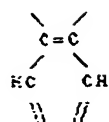


(ただし、式中の R_1 は、水素原子またはメチル基を意味するものとし、
 R_2 は、それぞれ、



特開昭63-215780

なる基または

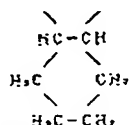


(ただし、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を表わすものとするが、 R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)

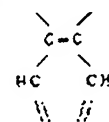
なる基を表わすものとする。)

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CO}-\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_4-$$

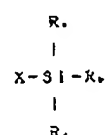
(ただし、式中の R_4 は、それぞれ、アルキレン基、オルトフェニレン基、



なる基または



(ただし、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を表わすものとするが、 R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)



(ただし、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を表わすものとするが、 R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)

で示されるシラン化合物とを、トリエチルアミンやピリジンなどのような塩基性物質の存在下で以て、反応せしめて置かれるものである。

そのうち、前掲の一般式 (IV) ~ (VI) で表されるようなカルガヤシル基含有ビニル系単体として特に代表的なもののつぎを提示することとあれば、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸；マシ]

- (5) 明細書の第13頁、第13~19行目にかけての記載を、次のように訂正する。

【ジアルキルハロシラン；またはトリフェニルクロルシランの如きトリフェニルハロシランなどが既に代数的なものであるが、前中、トリエチルクロルシランまたはトリフェニルクロルシランなどの使用が望ましい。】

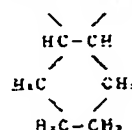
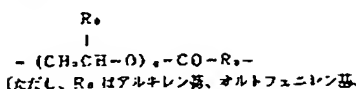
- (6) 明細書の第3頁、8行目より第23頁、16行目にかけての記載を、次のように訂正する。

【参考例1 (ビニル系単体 (a-1) の調製例)

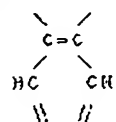
温度計、還流冷却器、攪拌機および窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、マレイン酸モノブチルの51.6部、トリメチルクロルシランの32.5部およびテトラヒドロフランの1、282部を仕込み、氷水浴下で以て、トリエチルアミンの30.2部と、テトラヒドロフランの45.4部とを、反応温度が5度を越えないように、注意しながら滴

なる基を表わすものとし、また、 q は1~10なる整数であるものとする。]

または



なる基または



(ただし、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を表わすものとするが、 R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)

なる基を表わすものとし、また、 R_4 は水素原子またはメチル基を表わすものとし、さらに、 q は2~20なる整数であるものとし、さらにまた、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を表わすものとするが、 R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。]

で示される、各基のカルガヤシル基含有ビニル系単体に、一般式

により、溶剤を除去せしめて、目的とするビニル系単体 (a-1) を得た。以下、これを (a-1-1) と略記する。

【参考例2 (同上)

温度計、還流冷却器、攪拌機および窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、マレイン酸モノブチルの51.6部、メチルフェニルクロルシランの47.0部およびテトラヒドロフランの1、478部を仕込み、氷水浴下で以て、トリエチルアミンの30.2部と、テトラヒドロフランの45.4部とを、反応温度が5度を越えないように、注意しながら滴下し、滴下終了後は、25度で、1時間のあいだ反応を進行せしめた。

次いで、トリエチルアミンの増量を逐次して、遊離から、反応温度により、溶剤を除去せしめて、目的とするビニル系単体 (a-1) を得た。以下、これを (a-1-2) と略記する。

【参考例3 (ビニル系単体 (a-2) の調製例)

温度計、還流冷却器、攪拌機および窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、イタコン酸モノブチルの37.8部、ジメチルクロルシランの80.1部およびテトラヒドロフランの1、010部を仕込み、氷水浴下で以て、トリエチルアミンの20.2部と、テトラヒドロフランの30.3部とを、反応温度が5度を越えないように、注意しながら滴下し、滴下終了後は、25度で、1時間のあいだ反応を進行せしめた。

次いで、トリエチルアミンの増量を逐次して、遊離から、反応温度により、溶剤を除去せしめて、目的とするビニル系単体 (a-2) を得た。以下、これを (a-2-1) と略記する。

【参考例4 (同上)

温度計、還流冷却器、攪拌機および窒素ガス導入口を備えた4つ口フラスコに、イタコン酸モノブチルの37.2部、ジフェニルクロルシランの43.7部およびテトラヒドロフランの1、214部を仕込み、氷水浴下で以て、トリエチルアミンの20.2部と、テトラヒドロフランの30

特開昭63-215780

次いで、トリエチルアミンの塩酸塩を通過して、濾液から、減圧蒸留により、溶剤を除去せしめて、目的とするビニル系単体 (a-2) を得た。以下、これを (a-2-2) と略記する。

参考例5 (ビニル系単体 (a-3) の調製例)

参考例1と同様の反応装置に、5-ヒドロキシエチルメタクリレート 260部、無水フタル酸の298部、テトラヒドロフランの884部およびヒドロキノンの1.0部を仕込んで、50℃にまで昇温した。

次いで、此の温度で、8時間のあいだ反応を行なったのち、ここへ、トリメチルクロロシランの217部およびテトラヒドロフランの326部を加え、氷水浴下で、トリエチルアミンの201.8部と、テトラヒドロフランの809部とを、反応温度が5℃を越えないように、注意しながら添加し、過下終了後は、25℃で、1時間のあいだ反応を続行せしめた。

しかるのち、トリエチルアミンの塩酸塩を通過して、濾液から、減圧蒸留により、溶剤を除去せしめて、目的とするビニル系単体 (a-8) を得た。以下、これを (a-3-1) と略記する。

参考例6 (同上)

参考例1と同様の反応装置に、「プレマール PE-90」(日本油脂(株)製のエチレングリコールメタクリレート)の174部、ヘキサヒドロフタル酸の154部、テトラヒドロフランの834部およびヒドロキノンの1.0部を仕込んで、50℃にまで昇温した。

次いで、此の温度で、2時間のあいだ反応を行なったのち、ここへ、ジメチルフルクロシランの150.5部およびテトラヒドロフランの226部を加え、氷水浴下で、トリエチルアミンの101部と、テトラヒドロフランの152部とを、反応温度が5℃を越えないように注意しながら添加し、過下終了後は、25℃で、1時間のあいだ反応を続行せしめた。

しかるのち、トリエチルアミンの塩酸塩を通過して、濾液から、減圧蒸留により、溶剤を除去せしめて、目的とするビニル系単体 (a-8) を得た。以下、これを (a-3-2) と略記する。

参考例1と同様の反応装置に、キシレンの800部を仕込んで、110℃に昇温し、そこへ、「ベオバ 9」(オランダ国シニル社製の、分枝状脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル) の50部、ビニル系単体 (a-1-1) の350部、1-tert-ブチルパーオキシオクトエー

ト (以下、TBPOと略記する。) の10部およびキシレンの167部からなる混合物を、4時間に亘って添加した。

過下終了後、同装置に、8時間のあいだ保持して、反応を続行せしめて、不揮発分 (以下、NVと略記する。) が50%で、かつ、Mnが15,000なる樹脂溶液を得た。以下、これをR-1と略記する。

実施例2-6

第1表に示すような原料を用いるように変更し、しかも、配合組成を同表に示す通りにした以外は、実施例1と同様にして、各種の樹脂溶液を得た。

なお、それぞれの樹脂溶液についての、NVおよびMnは、まとめて、同表に示す。

(7) 第24頁、4〜5行目にかけての記載を、次のように訂正する。

「過酸に、4時間のあいだ保持して、反応を続行せしめることにより、NVが2%で、かつ、Mnが350なる、樹脂用の樹脂溶液を得た。以下、これをR'-1と略記する。」

(8) 第25頁、11行目より末行にかけての記載を削除する。

(9) 第28頁、1〜5行目にかけての記載を、次のように訂正する。

「以上のようにして得られた、あるいは用意された、本発明の脂肪族モノカルボン酸 (R-1) ~ (R-6) ならびに対照用の樹脂 (R'-1) ~ (R'-4) のそれぞれ」

(10) 第27頁の「第1表」を、次のように訂正する。

*

第 1 表 (1)

	実 例					
	1	2	3	4	5	6
初期仕込みキシレン	500	500	667	667	667	667
キシレン	167	167	333	333	333	333
TBPO	1	1	1	1	1	1
メチルメタクリレート n-ブチルメタクリレート n-ブチルアクリレート			350 300	400 200	450 200	300 250
「ベオバ 9」	650	600				
a-1-1 a-1-2 a-2-1 a-2-2 a-3-1 a-3-2	350	400	350	400	350	450
重合温度 (℃)	110	110	100	110	100	100
樹脂溶液の呼称	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6
NV (%)	60	60	50	50	50	50
Mn	15,000	10,000	20,000	13,000	18,000	15,000
樹脂溶液の配合量 (部)	1,567	1,667	2,000	2,000	2,000	2,000
亜酸化銅の配合量 (部)	1,500	1,500	1,500	1,500	1,800	1,500

特開昭63-215780

第 1 表 (2)

	比 較 例			
	1	2	3	4
初期仕込みキシレン	1.643	437		667
初期仕込みn-ブタノール		200		
キシレン	690	233		333
n-ブタノール		100		
TBPO	150	1		1
メチルメタクリレート	200	200		350
n-ブチルメタクリレート	443	500		243
アクリルアミド	357			
メタクリル酸		300		
トリメチル錫メタクリレート				407
重合温度(℃)	130	110		110
樹脂溶液の呼称	R'-1	R'-2	R'-3	R'-4
NV (%)	32	50	50	50
Mn	850	15,000		20,000
樹脂溶液の配合量 (部)	3.125	2,000	2,000	2,000
亜酸化銅の配合量 (部)	1,500	1,500	1,500	1,500

(11) 第30頁の「第2表」を、次のように訂正する。

第 2 表

項	樹脂の呼称	1ヵ月後		3ヵ月後
		1	2	
実 施 例	1 R-1	15	14	
	2 R-2	16	15	
	3 R-3	14	15	
	4 R-4	15	16	
	5 R-5	14	14	
	6 R-6	15	15	
比 較 例	1 R'-1	4	2	
	2 R'-2	15	2	
	3 R'-3	15	2	
	4 R'-4	12	8	

(12) 第31頁の「第3表」を、次のように訂正する。

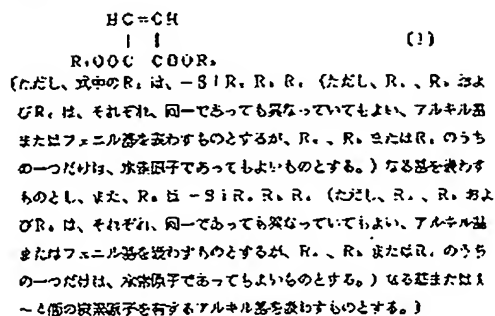
第 3 表

サイクル数		1	2	3	4	5	6
実 施 例	樹脂の呼称						
	1 R-1	0					
	2 R-2	0					
	3 R-3	0					
	4 R-4	0					
	5 R-5	0					
比 較 例	6 R-6	0					
	1 R'-1	0	0	3	10	25	60
	2 R'-2	0	0	0	15	30	35
	3 R'-3	0	0	0	10	15	40
比 較 例	4 R'-4	0	0	0	0	0	10

特開昭63-215780

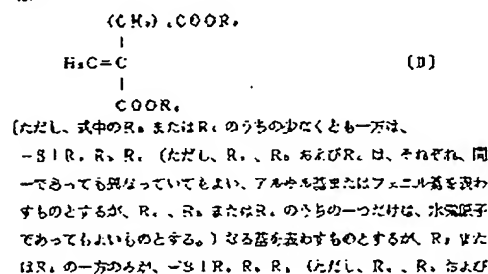
江正系の母液成分の製法
(特開昭63-49788号)

I 一般式

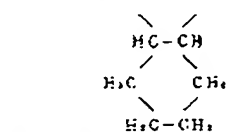


で示されるビニル系単量体 (a-1)、

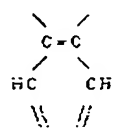
一般式



(ただし、R₃、R₄およびR₅は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を被すものとするが、R₃、R₄またはR₅のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)なる基を被すものとする。)

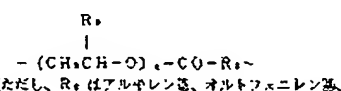
-CH₂CH₂-O-(CO-(CH₂)_n-O)-CO-R₁-(ただし、R₁はアルキレン基、オルトフェニレン基、

なる基または

HC-C-COO-SiR₃R₄R₅、

(ただし、R₃、R₄およびR₅は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を被すものとするが、R₃、R₄またはR₅のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)なる基を被すものとし、また、pは1~10なる整数であるものとする。)

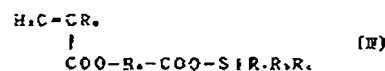
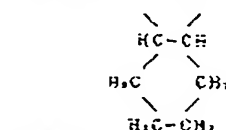
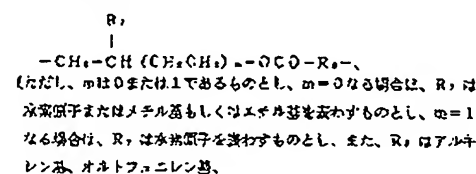
または



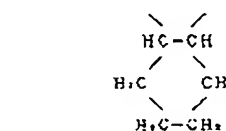
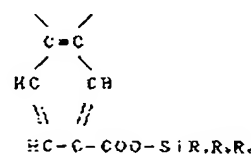
R₇は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を被すものとするが、R₆、R₇またはR₈のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)なる基である場合の他の一方は、1~4個の水素原子を被すアルキル基を被すものとし、また、nは1~8なる整数であるものとする。)

で示されるビニル系単量体 (a-2)、

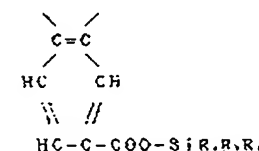
および一般式

(ただし、式中のR₁は、水素原子またはメチル基を被すものとし、R₂は、それぞれ、

なる基または



なる基または



(ただし、R₃、R₄およびR₅は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を被すものとするが、R₃、R₄またはR₅のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。)

なる基を被すものとし、また、R₆は水素原子またはメチル基を被すものとし、さらに、nは2~20なる整数であるものとし、さらにまた、R₇、R₈およびR₉は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、アルキル基またはフェニル基を被すものとするが、R₇、R₈またはR₉のうちの一つだけは、水素原子であってもよいものとする。]

で示されるビニル系単量体 (a-3) よりなる群から選ばれる、少なくとも1種のビニル系単量体 (A) の15~90重量%と、上記 (A) 以外の、共重合可能なビニル系単量体 (B) の10~85重量%とを共重合せしめて得られる、数平均分子量が8,000~40,000なる防汚塗料組成物。]